

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

9/9/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003665613

WPI Acc No: 83-25587K/198311

XRAM Acc No: C83-025037

XRPX Acc No: N83-046471

Ballasted couplers for silver halide colour photography - of high

activity and efficient spectral absorption properties

Patent Assignee: EASTMAN KODAK CO (EAST )

Inventor: LESTINA G J

Number of Countries: 006 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC
-----------	------	------	-------------	------	------	----------

EP 73636	A	19830309	EP 82304461	A	19820824	
----------	---	----------	-------------	---	----------	--

198311 B

JP 58042045 A 19830311

198316

EP 73636 B 19870318

198711

DE 3275761 G 19870423

198717

EP 73636 B2 19920909 EP 82304461 A 19820824 G03C-007/32  
199237

JP 93051889 B 19930803 JP 82147521 A 19820825 G03C-007/32  
199333

Priority Applications (No Type Date): US 81296086 A 19810825; US  
82366885 A

19820408

Cited Patents: DE 2529991; GB 2029977; GB 2038808; 1.Jnl.Ref; DE  
1547803;

DE 2355115; DE 2456076; EP 28099; US 3408194; US 3880661

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

EP 73636	A	E	51			
----------	---	---	----	--	--	--

Designated States (Regional): CH DE FR GB LI

EP 73636	B	E				
----------	---	---	--	--	--	--

Designated States (Regional): CH DE FR GB LI

EP 73636	B2	E	41			
----------	----	---	----	--	--	--

Designated States (Regional): CH DE FR GB LI

JP 93051889 B 19 Based on

JP 58042045

Abstract (Basic): EP 73636 A

Couplers and similarly acting non-dye producing molecules  
used in

silver halide emulsion contg. photographic elements are rendered nondiffusible in the elements and compatible with coupler solvents by

the inclusion of a ballast gp. terminated with a hydroxyphenylsulphonyl

or hydroxyphenylsulphinyl gp. such ballasting gps. are located in

positions other than the coupling position of the mol.

Couplers contg. such ballasting gps. have efficient light absorption and good stability and hue. These couplers are useful in

silver halide colour photographic elements.

Title Terms: BALLAST; COUPLE; SILVER; HALIDE; COLOUR; PHOTOGRAPH; HIGH;

ACTIVE; EFFICIENCY; SPECTRAL; ABSORB; PROPERTIES

Derwent Class: E24; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-007/32

International Patent Class (Additional): C07C-147/10; C07C-315/04;

C07C-317/22; C09B-053/00; C09B-055/00; G03C-001/06; G03C-007/26;

G03C-007/34

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E07-D08; E10-A08; E10-A10; E26-A; G06-C01; G06-H08

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C216 C316 D010 D011 D012 D013 D014 D015 D019 D022 D029 D602 D632

D700 D810 D970 D999 E260 F010 F011 F012 F013 F014 F015 F020 F029

F423 F511 F512 F570 F610 G001 G002 G010 G011 G012 G013 G014 G015

G016 G017 G018 G019 G020 G021 G033 G036 G040 G100 G111 G112 G113

G212 G223 G553 G563 H100 H101 H102 H103 H121 H122 H123 H141 H181

H182 H183 H211 H212 H321 H322 H323 H341 H342 H343 H381 H382 H383 H4

H401 H402 H403 H441 H442 H443 H481 H521 H522 H523 H541 H542 H543

H581 H582 H583 H584 H589 H592 H594 H600 H602 H608 H609 H621 H622

H623 H641 H642 H643 H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 H8 J011 J012

J013 J014 J111 J112 J113 J131 J132 J133 J171 J172 J173 J221 J231

J241 J311 J312 J321 J322 J331 J332 J341 J342 J371 J372 J373 J521

J522 J561 J581 K0 K353 K399 K4 K432 K442 K850 L143 L145  
L432 L922  
L930 L941 L951 M111 M112 M113 M114 M115 M116 M119 M121  
M122 M123  
M124 M125 M126 M129 M132 M135 M136 M137 M139 M141 M142  
M143 M147  
M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222  
M224 M225  
M226 M231 M232 M233 M240 M262 M271 M272 M273 M280 M281  
M282 M283  
M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332  
M333 M334  
M340 M342 M343 M344 M349 M362 M373 M381 M382 M383 M391  
M392 M393  
M412 M413 M414 M510 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523  
M531 M532  
M533 M540 M541 M781 M903 Q311 Q345 R043

Chemical Fragment Codes (M4):

\*02\* C216 C316 D010 D011 D012 D013 D014 D015 D019 D022 D029  
D602 D632  
D700 D810 D970 D999 E260 F010 F011 F012 F013 F014 F015  
F020 F029  
F423 F511 F512 F570 F610 G001 G002 G010 G011 G012 G013  
G014 G015  
G016 G017 G018 G019 G020 G021 G033 G036 G040 G100 G111  
G112 G113  
G212 G223 G553 G563 H100 H101 H102 H103 H121 H122 H123  
H141 H181  
H182 H183 H211 H212 H321 H322 H323 H341 H342 H343 H381  
H382 H383 H4  
H401 H402 H403 H441 H442 H443 H481 H521 H522 H523 H541  
H542 H543  
H581 H582 H583 H584 H589 H592 H594 H600 H602 H608 H609  
H621 H622  
H623 H641 H642 H643 H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 H8  
J011 J012  
J013 J014 J111 J112 J113 J131 J132 J133 J171 J172 J173  
J221 J231  
J241 J311 J312 J321 J322 J331 J332 J341 J342 J371 J372  
J373 J521  
J522 J561 J581 K0 K353 K399 K4 K432 K442 K850 L143 L145  
L432 L922  
L930 L941 L951 M111 M112 M113 M114 M115 M116 M119 M121  
M122 M123  
M124 M125 M126 M129 M132 M135 M136 M137 M139 M141 M142  
M143 M147  
M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222  
M224 M225  
M226 M231 M232 M233 M240 M262 M271 M272 M273 M280 M281  
M282 M283

M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332  
M333 M334

M340 M342 M343 M344 M349 M362 M373 M381 M382 M383 M391  
M392 M393

M412 M413 M414 M510 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523  
M531 M532

M533 M540 M541 M781 M903 Q311 Q345 R043 W003 W030 W122  
W123 W124

W125

Ring Index Numbers: 00061; 02371; 40030

?s pn= jp 59162548

S10 1 PN= JP 59162548

?t 10/9/1

## 12 公開特許公報 (A)

昭58—42045

51 Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

43 公開 昭和58年(1983)3月11日

G 03 C 7 32

7124-2H

C 09 B 53:00

6859-4H

55:00

6859-4H

G 03 C 1:06

7124-2H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 17 頁)

54 バラスト基を含む発色剤を含有する写真要素

14625 ロチエスター市アルタ・  
ビスタ・ドライブ42

21 特 願 昭57-147521

71 出 願 人 イーストマン・コダック・カン  
パニー

22 出 願 昭57(1982)8月25日

優先権主張 ③1981年8月25日③米国(US)  
③296086アメリカ合衆国ニューヨーク州  
14650 ロチエスター市ステート  
・ストリート343⑦発 明 者 グレゴリー・ジェームズ・レス  
チナ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州

⑦代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

## 明 細 書

## 1. [発明の名称]

バラスト基を含む発色剤を含有する写真要素

## 2. [特許請求の範囲]

発色剤がヒドロキシフェニレンスルホニル基  
またはヒドロキシフェニレンスルフィニル基を  
本質に有するバラスト基を含むことを特徴とす  
る、支持体、写真用ハロゲン化銀乳剤および非  
拡散性の写真用発色剤を含有する写真要素。

## 3. [発明の詳細な説明]

本発明はバラスト基を有する発色剤 (ballasted  
coupler) を含有する写真要素に関する。

写真技術の分野では、ハロゲン化銀現像主薬  
の現像生成物 (すなわち酸化された第1芳香族ア  
ミノ現像主薬) と一般に発色剤 (coupler) と呼  
ばれる発色化合物とのカップリング反応によつて  
一般に画像が形成される。カップリングにより生  
成する色素は発色剤および現像主薬の化学組成に  
依つてインドフェニン、アゾメチン、インダミン  
またはインドフェノール色素である。多色写真要

素においては減色法による発色が通常用いられ、  
得られる画像形成色素は普通シアン、マゼンタお  
よび黄色色素である。これらは画像形成色素が吸  
収する放射線 (radiation) に対し余色となる放射  
線に感受性のハロゲン化銀層 (すなわち赤、緑お  
よび青の放射線に対して感受性のハロゲン化銀乳  
剤) 中にまたはこれに隣接して形成される。

これは十分に発達した技術であるので、写真画  
像を形成させるために発色剤として用いることの  
できる化合物に関しては特許および技術文献が多  
数得られる。酸化された発色現像主薬と反応して  
シアン色素を形成する好ましい発色剤はフェノー  
ル類およびナフトール類である。代表的な発色剤  
は下記の特許明細書および刊行物に記載されてい  
る。米国特許第2,772,162号、第2,895,826  
号、第3,002,836号、第3,034,892号、  
第2,474,293号、第2,423,730号、  
第2,367,531号、第3,041,236号各明細書、  
および「発色剤 — 文献一覧」(アゾシア報告、  
Ⅱ巻、156-175頁(1961年)に発表)。

酸化された発色現像主薬と反応してマゼンタ色素を形成する好ましい発色剤はピラゾロン、ピラゾトリアゾール、ピラゾロベンゾイミダゾールおよびインダゾロンである。代表的な発色剤は下記の特許明細書および刊行物に記載されている。米国特許第2,600,788号、第2,369,489号、第2,343,703号、第2,311,082号、第2,673,801号、第3,152,896号、第3,519,429号、第3,061,432号、第3,062,653号、第3,725,067号、第2,908,573号各明細書および“発色剤文献一覧”〔アプファ報告、Ⅱ巻、126-156頁(1961年)に発表〕。

酸化された発色現像主薬との反応により黄色色素を形成する発色剤はアシルアセトアニリド例えばベンゾイルアセトアニリドおよびピバリルアセトアニリドである。代表的な発色剤は下記の特許明細書および刊行物に記載されている。米国特許第2,875,057号、第2,407,210号、第3,265,506号、第2,298,443号、

これらの化合物および発色剤が写真処理中に反応する様式が類似している点からみてこれらを発色剤とみなすことが好都合である。本発明のためにはこれらの化合物を発色剤とみなす。代表的な発色剤は下記の特許および公開公報に記載されている。第3,632,345号、第3,928,041号、第3,938,996号、第3,958,993号、第3,961,959号、第4,010,035号、第4,029,503号、第4,046,574号、第4,049,455号、第4,052,213号、第4,063,950号、第4,075,021号、第4,121,934号、第4,157,916号、第4,171,223号、第4,186,012号および第4,187,110号、英国特許第1,445,797号、第1,504,094号、第1,536,341号および第2,032,914 A号各明細書、ドイツ特許第2,448,063号、第2,552,505号、第2,610,546号および第2,617,310号各公開公報、ならびにベルギー特許第839,083号明細書。

第3,048,194号、第3,447,928号各明細書および“発色剤文献一覧”〔アプファ報告、Ⅱ巻、112-126頁(1961)に発表〕。

酸化された発色現像主薬との反応により黒色色素ないしは無彩色色素(neutral dye)を形成する発色剤も知られている。代表的な発色剤はレゾルシノールおよびロ-アミノフェノール、例えば米国特許第1,939,231号、第2,181,944号、第2,333,106号、第4,126,461号各明細書、ならびにドイツ特許第2,644,194号および第2,650,764号各公開公報に記載されたものである。

発色剤と同じ様式で、酸化された発色現像主薬と反応するが色素は生成しない化合物も知られている。この種の化合物は、酸化された発色現像主薬との反応に関して色素形成発色剤と拮抗することにより、またはカップリング反応の結果として現像抑制剤などの写真処理剤を放出することにより写真画像を修正するために用いられる。この種の化合物の多くは一般には発色剤と呼ばれないが、

発色剤を写真要素に含有させる際には、一般にこれを発色剤溶剤と呼ばれる高沸点有機溶剤の補助により写真要素に分散させる。発色剤はその分子内にバラスト基(ballast group)と呼ばれる基を含有させることにより、写真要素内で非拡散性になり、かつ発色剤溶剤と相溶性になる。この基は発色剤上でカップリング位以外の位置に存在し、発色剤が被曝されたおよび処理中の写真要素に非拡散性となるのに十分な嵩(bulk)を発色剤に与える。バラスト基の寸法および性質は、バラスト基を有しない発色剤の嵩、および発色剤に他の置換基が存在するか否かに依存することは察知されるであろう。

当技術分野で多数の発色剤が知られているが、発色剤および得られる色素の多くの特性を改善し、あるいは特定の用途に最適なものにするという問題は常にある。

本発明の目的は、改善された安定性、反応性およびその写真要素内の他の成分との相溶性をもつ発色剤を含有し、これらの発色剤から誘導された

色素が効果的な吸光性ならびに良好な安定性および色相をもつ新規な写真要素を提供することである。

この目的は、発色剤がヒドロキシフェニレンスルホニル基またはヒドロキシフェニレンスルフィニル基を末端に有するバラスト基を含むことを特徴とする、支持体、写真用ハロゲン化銀乳剤および非拡散性の写真用発色剤を含有する写真要素により達成される。

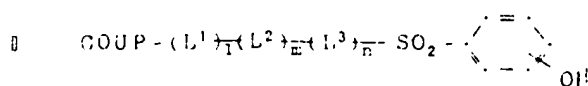
本発明の写真要素に用いられる発色剤のカップリング基は、当技術分野で酸化された発色現像液と有色または無色の反応生成物を形成することが知られているカップリング基の何れであつてもよい。本発明に用いられる発色剤のバラスト基は、ヒドロキシフェニレンスルホニル基またはヒドロキシフェニレンスルフィニル基を末端に有するいかなるバラスト基またはその一部であつてもよい。

本発明に用いられる好ましい発色剤は下記の構造式をもつ。

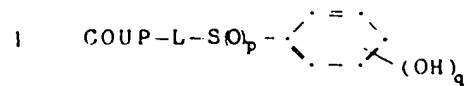
他の位置における置換基が含まれていてもよい。

式1で表わされる2価の連結基はバラスト基中に見出される基の何れであつてもよく、例えば1~10個の炭素原子を有するアルキレン基、6~10個の炭素原子を有するアリーレン基、5~10個の炭素原子を有するヘテロサイクレン基、酸素原子、イオウ原子、アミノ基、アミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、ならびにこれらの連結基の組み合わせ、例えばアルカリーレン基、アルアルキレン基、アミノアリーレン基、アミノアルキレン基、アミドアリーレン基、アミドアルキレン基、ウレイド基、アルカールアミド基、アミドアリールスルファモイル基、アミノアリールアミド基、アミノアリールスルファモイルアルキル基などである。

本発明に用いられる他の好ましい発色剤は下記の構造式をもつ。



上記の式において、



上記の式において

COUPはカップリング基を示し、

pは1または2であり、

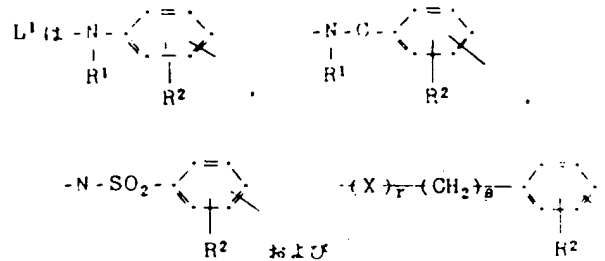
qは1~3であり、そして

Lは直接結合（すなわち共有結合）または2価の連結基である。

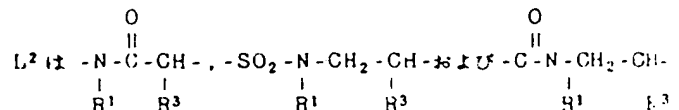
COUPで表わされるカップリング基は写真要素に普通に用いられるカップリング基の何れであつてもよい。式1に示された分子の残部は、バラスト基が一般に結合するカップリング位以外の何れの位置でカップリング基に連結していてもよい。カップリング基のカップリング位は置換されていないか、または発色剤の同等性、その反応性、その分散性を改変させうるかもしくは発色剤から放出された際にその要素内の他の成分と相互作用するカップリングオフ基(coupling off group)により置換されていてもよい。カップリング基には

COUPは前記の意味を有し、

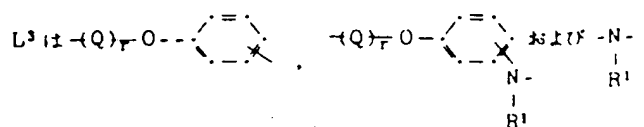
1. mおよびnはそれぞれ別個に0または1であり、



から選ばれる2価の基を示し、



から選ばれる2価の基を示し、



から選ばれる2価の基を示し、



$R^1$ および $R^2$ はそれぞれ別個に水素原子、1~20個の炭素原子を有するアルキル基または3~20個の炭素原子を有するアリール基であり、

$R^2$ は酸素原子、または1個もしくはそれ以上のハロゲン原子、アルキルもしくはアルコキシ置換基であり、

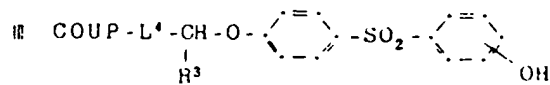
Xは-O-または-S-であり、

Qは $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--}$ または $\text{--}\overset{\text{I}}{\text{SO}_2}\text{--}$ であり、

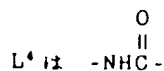
rは0または1であり、そして

sは0~10である。

本発明に用いられる特に好ましい染色剤は、下記の構造式をもつ。

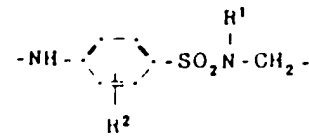
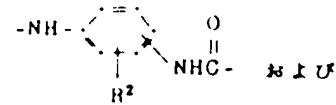
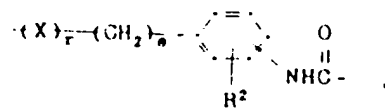


上記の式において



イクリル、カルバモイル、アミド、スルファモイル、スルホンアミドなどの基1個またはそれ以上により置換されていてもよい。

前記のように、黄色色素を形成する一般的な染色剤はアシルアセトアニリド例えばピバリルアセトアニリドおよびベンゾイルアセトアニリドである。マゼンタ色素を形成する一般的な染色剤はピラズロン、ピラズロトリアゾール、ピラズロベンゾイミダゾールおよびインダズロンである。シアン色素を形成する一般的な染色剤はフェノールおよびナフトールであり、無彩色色素を形成する一般的な染色剤はレゾルシノールおよびm-アミノフェノールである。色素を形成しない一般的な染色剤は、カップリング位に相当する活性部位がカルボニル基またはイミノ基に隣接しているかまたはこれらに共役している非環式および環式の化合物、例えば $\alpha$ -または $\gamma$ -置換ケトンまたはイミン、例えばシクロペンタノン、シクロヘキサノン、インダノン、インダノイミン、オキシインドールおよびオキサゾリノンである。これらの染色剤が前



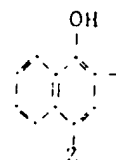
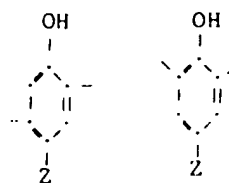
から調べられる2箇の基を示し

COUP、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、X、rおよびsは前記の意味をもつ。

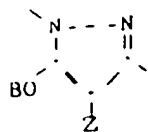
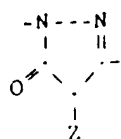
特に好ましい形態においては、構造式IIおよびIIIの水酸基がpara位にある。

前記の各種構造式においてアルキル基、アルキレン基、アリール基、アリーレン基およびヘテロサイクレン基は置換されていないか、またはハロゲン、ニトロ、アミノ、カルボキシ、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールイキン、ヘテロシ

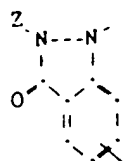
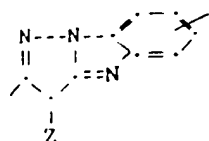
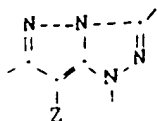
配の各式においてカップリング基COUPを形成することができる。代表的なカップリング基の構造を下記に示す。これらの構造式においてZは水素原子またはカップリングオフ基を示し、満たされていない結合はその位置で上記の構造式中に示された分子の残部が結合しうる任意の位置を示す。カップリング基が他の置換基を含有しうることは理解されよう。本発明の写真要素に用いることができる適切な代表的なカップリング基を以下に示す。シアン色素を形成するカップリング基は以下のものである。



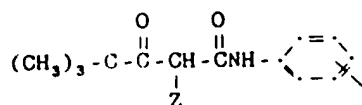
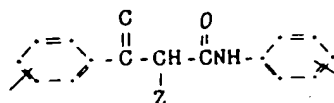
マゼンタ色素を形成するカップリング基は以下のものである。



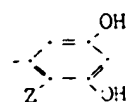
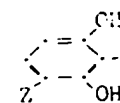
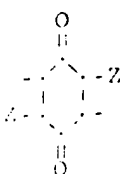
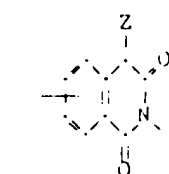
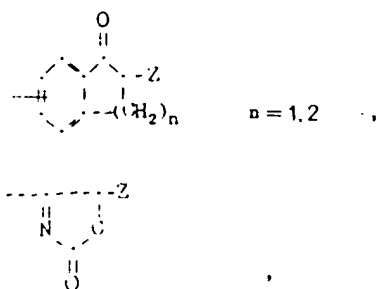
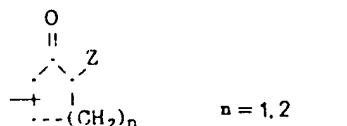
(式中Bは処理中に例えばアルカリ開裂またはカップリングにより除去しうる保護基を示す)



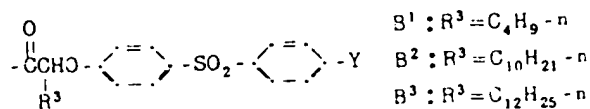
黄色色素を形成するカップリング基は以下のものである。



色素を形成しないカップリング基は以下のものである。



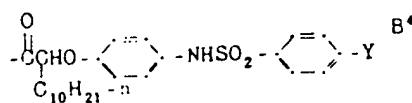
後記に示す本発明に用いられる個々の発色剤は一般的構造式 B<sup>1</sup>~B<sup>6</sup> (Yは-OHである) のプラスト基を含む。



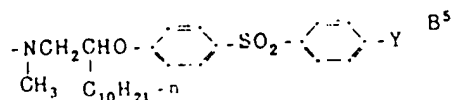
B<sup>1</sup>: R<sup>3</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-n

B<sup>2</sup>: R<sup>3</sup>=C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-n

B<sup>3</sup>: R<sup>3</sup>=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-n



B<sup>4</sup>



B<sup>5</sup>

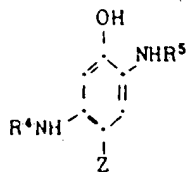


B<sup>6</sup>

緑色色素を形成するカップリング基は以下のものである。

本発明に用いられる、シアン色素を形成する基

色剤には以下のものが含まれる。

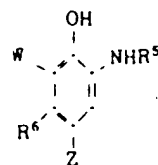


色剤	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Z
C-1	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO-	-B <sup>3</sup>	-H
C-2	B <sup>3</sup> -	-COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-H
C-3	B <sup>3</sup> -	-COCF <sub>3</sub>	-H
C-4	B <sup>3</sup> -	-COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> -n	-H
C-5	B <sup>2</sup> -	-CO-	-C1
C-6	B <sup>4</sup> -	-CO-	-C1
C-7	B <sup>2</sup> -	-CONH--CN	-H
C-8	B <sup>4</sup> -	-CONH--CN	-H
C-9	B <sup>2</sup> -	-CONH--SO <sub>2</sub> NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	-H

色剤	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Z
C-10	B <sup>2</sup> -	-CONH--SO <sub>2</sub> NH-	-H
C-11	B <sup>2</sup> -	-CONH--SO <sub>2</sub> NH-	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C-12	B <sup>2</sup> -	-CONH--SO <sub>2</sub> NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	-H
C-13	B <sup>2</sup> -	-CONH--SO <sub>2</sub> NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	-OCH <sub>3</sub>
C-14	B <sup>2</sup> -	-CONH--SO <sub>2</sub> NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C-15	B <sup>2</sup> -	-CO--SO <sub>2</sub> NH-	-C1
C-16	B <sup>2</sup> -	-CO--SO <sub>2</sub> NH-	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C-17	B <sup>2</sup> -	-CO--NHSO <sub>2</sub> -	-C1

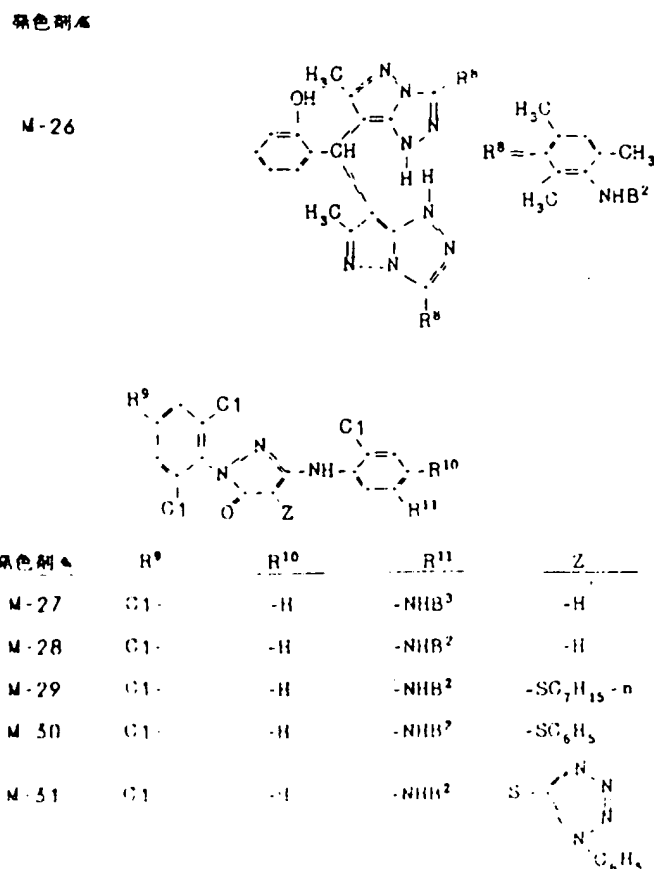
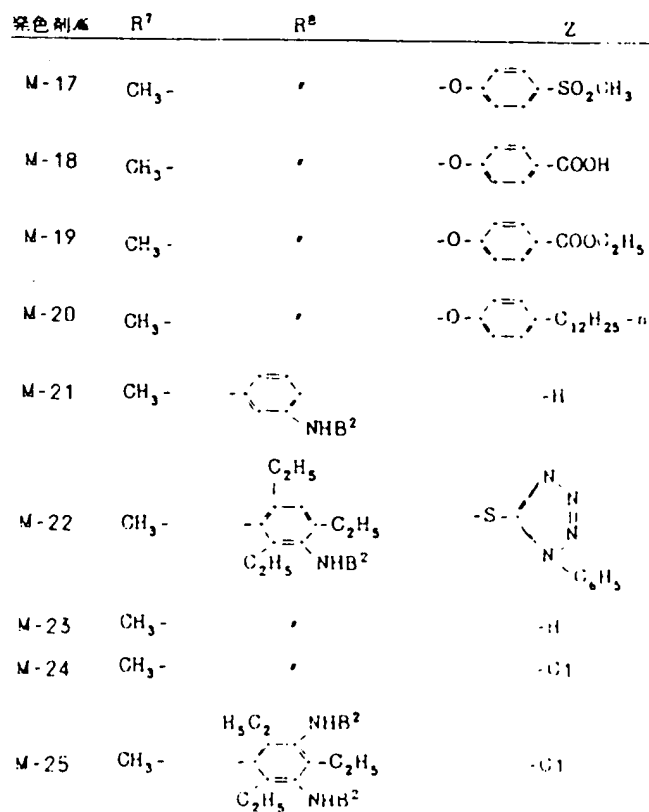
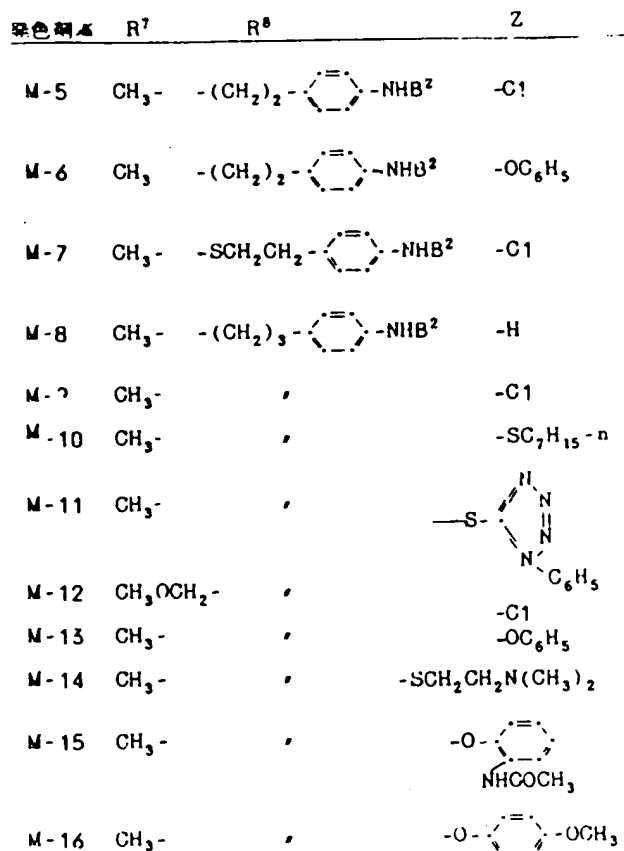
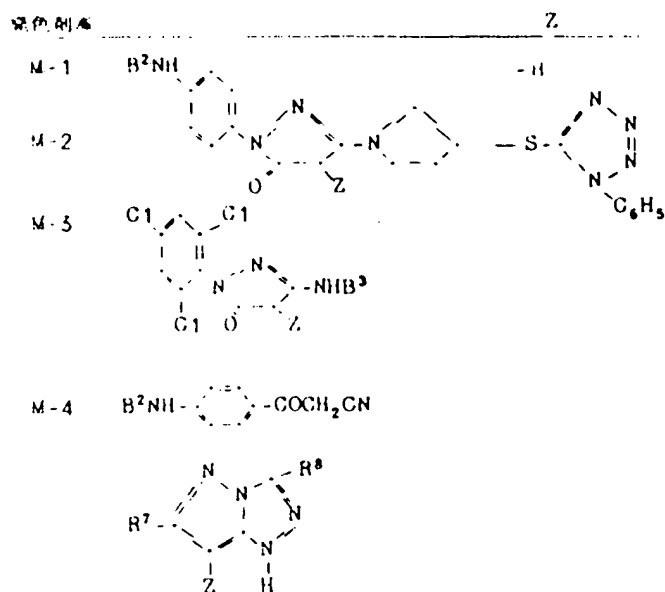
色剤	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Z
C-18	B <sup>2</sup> -	-CO--NHSO <sub>2</sub> -	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C-19	B <sup>4</sup> -	-CO--NHSO <sub>2</sub> -	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C-20	B <sup>2</sup> -	-CO--NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C-21	B <sup>2</sup> -	-CO--NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C-22	B <sup>2</sup> -	-CO--NHSO <sub>2</sub> -	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C-23	B <sup>2</sup> -	-CO--COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C-24	B <sup>2</sup> -	-CO--COOH	-O--OCH <sub>3</sub>
C-25	B <sup>2</sup> -	-CO--OCOCH <sub>3</sub>	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

色剤	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Z
C-26	B <sup>2</sup> -	-CO--OH	-O--OCH <sub>3</sub>
C-27	B <sup>2</sup> -	-CO--NHCO-	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C-28	B <sup>2</sup> -	-CO-	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



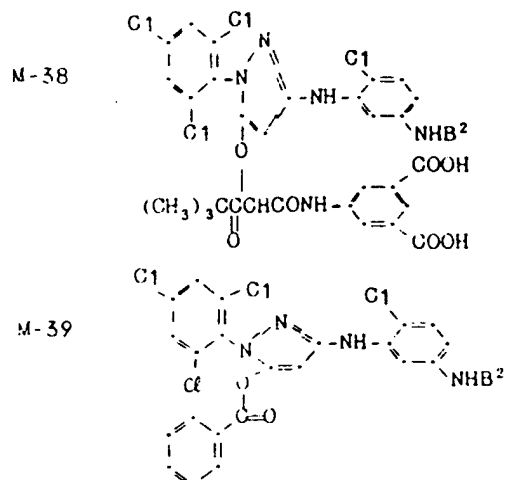
色剤	R <sup>6</sup>	R <sup>5</sup>	W	Z
29	CH <sub>3</sub> -	-B <sup>3</sup>	-H	-H
30	CH <sub>3</sub> -	-B <sup>2</sup>	-H	-H
31	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	-B <sup>2</sup>	-C1	-C1

本発明に用いられるマゼンタ色素を形成する染料剤は以下のものが含まれる。



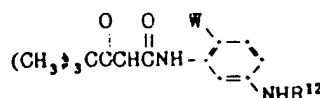
染色剤	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	Z
M-32	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub> -	-SO <sub>2</sub> B <sup>5</sup>	-H	-H
M-33	B <sup>2</sup> NH-	-C1	-H	-H
M-34	B <sup>2</sup> NH-	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	-H	-H
M-35	B <sup>2</sup> NH-	-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	-H
M-36	B <sup>4</sup> NH-	-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	-H
M-37	B <sup>2</sup> ONH-	-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	-H

または

B<sup>2</sup>N(OH)-

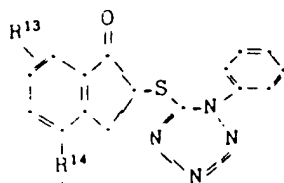
本発明に用いられる、黄色色素を形成する染色

剤には以下のものが含まれる。



染色剤	W	R <sup>12</sup>	Z
Y-1	C1-	-B <sup>5</sup>	-O--SO <sub>2</sub> --OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Y-2	C1-	-B <sup>1</sup>	-O--SO <sub>2</sub> --OH
Y-3	H-	-B <sup>1</sup>	-O--SO <sub>2</sub> --OH
Y-4	C1-	-B <sup>2</sup>	-O--SO <sub>2</sub> --OH
Y-5	C1-	-B <sup>2</sup>	-H
Y-6	CH <sub>3</sub> O-	-B <sup>2</sup>	-O--SO <sub>2</sub> --OH
Y-7	C1-	-B <sup>2</sup>	-O--CONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
Y-8	CH <sub>3</sub> O-	-B <sup>2</sup>	-O--CONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH

本発明に用いられる、無彩色色素を形成する染色剤には以下のものが含まれる。



染色剤	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>
U-1	B <sup>2</sup> NH-	H-
U-2	H-	B <sup>2</sup> NH-

本発明に用いられる染色剤は、保護されたヒドロキシフェニレンスルホニル基もしくは保護されたヒドロキシフェニレンスルフィニル基を直接にカップリング基に結合させるか、またはこれらの基をパラスト基の残部に結合させたのちパラスト基をカップリング基に結合させることにより製造することができる。そのうち保護基を除去する。最終的に染色剤を形成する各種の基を加える際には、慣用される縮合反応を採用することができる。本発明に用いられる多数の染色剤には、4-

4'-スルホニルフェニルモノエーテル(例えばベンジルエーテル)またはモノエステル(例えば酢酸エステル)を用いてヒドロキシフェニレンスルホニル基を導入することが好都合である。この種の化合物をパラスト基の残部に結合させ、こうして形成されたパラスト基をカップリング基に結合させるためには、慣用される反応法を採用することができる。そのうち、水素添加により(エーテルの場合)またはアルカリ加水分解により(エステルの場合)保護基を除去することができる。染色剤またはパラスト基の残部が反応に用いられるアミノ基をもつ場合、保護された塩化ベンゼンスルホニルとこのアミノ基を反応させ、ついで保護基を除去することが好都合である。

本発明に用いられる染色剤は、非拡散性染色剤が写真技術に用いられる様式で、かつその目的のために用いられる。

一般に染色剤をハロゲン化銀乳剤に含有させ、この乳剤を支持体に塗布して本発明の写真要素を形成させる。あるいは染色剤をハロゲン化銀乳剤

層に隣接する写真層に含有させることもできる。発色剤はここで現像中に、酸化された現像主薬などの現像生成物と反応しうる位置になると予想される。ここで用いられる“これと反応しうる位置にある(associated therewith)”という語は、発色剤がハロゲン化銀乳剤の中またはこれに隣接する位置にあり、現像中にここで発色剤がハロゲン化銀現像生成物と反応しうる状態になると予想されることを意味する。

本発明の写真要素は単色要素であつてもよく、多色要素であつてもよい。多色要素はスペクトルの3原色領域のそれぞれに感受性の色素画像形成ユニットを含み、各ユニットはスペクトルの特定領域に感受性の単一乳剤層であつてもよく、多乳剤層であつてもよい。画像形成ユニットの層を含めて写真要素の層は、当技術分野で知られている種々の順序で配層することができる。代替様式においては、スペクトルの3原色領域それぞれに感受性の乳剤を、例えばベルギー特許第881,513号明細書に記載されるマイクロカプセルの使用に

より単一色素層として配層することができる。

本発明の代表的な多色写真要素は、反応しうる状態にある少なくとも1種のシアン色素形成性発色剤を有する少なくとも1種の赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含むシアン色素画像形成ユニット、反応しうる状態にある少なくとも1種のマゼンタ色素形成性発色剤を有する少なくとも1種の緑感性ハロゲン化銀乳剤層を含むマゼンタ色素画像形成ユニット、および反応しうる状態にある少なくとも1種の黄色色素形成性発色剤を有する少なくとも1種の黄感性ハロゲン化銀乳剤層を含む黄色画像形成ユニットを施された支持体を含み、この要素中の発色剤の少なくとも1種は前記の発色剤である。この要素は付加的な層、例えばフィルター層、中間層、上塗り層、下塗り層などを含んでもよい。

本発明に用いられる乳剤に使用される適切な材料についての下記の考察においては、“リサーチ・ディスクロージャー”、1978年12月、17643

用(出版:インダストリアル・オポチュニティーズ社、ホームウエル・ハーヴェント、ハンブシャー、PO91EF、英国)を参照する。参考のためその記載を本明細書に引用する。この文献は以下において“リサーチ・ディスクロージャー”という語で表わされる。

本発明の写真要素に用いられるハロゲン化銀乳剤は本発明が作用またはポジ作用の何れであつてもよい。適切な乳剤およびそれらの調製についてはリサーチ・ディスクロージャー、IおよびII章、ならびにそこに引用された刊行物に記載されている。本発明の要素の乳剤層および他の層に適したビヒクルはリサーチ・ディスクロージャー、IX章およびそこに引用された刊行物に記載されている。

本発明に用いられる発色剤のはかに、リサーチ・ディスクロージャー、VII章、D、E、FおよびG節、ならびにそこに引用された刊行物に記載された他の発色剤を更に用いることもできる。これらの発色剤をリサーチ・ディスクロージャー、VII章、J節およびそこに引用された刊行物に記載された

要素および乳剤に含有させることができる。

本発明の写真要素またはその個々の層は以下のものを含有していてもよい。光沢剤(リサーチ・ディスクロージャー、V章参照)、かぶり防止剤および安定剤(リサーチ・ディスクロージャー、VI章参照)、汚染防止剤および画像色素安定剤(リサーチ・ディスクロージャー、VII章、IおよびJ節参照)、感光性材料および光酸乱性材料(リサーチ・ディスクロージャー、VIII章参照)、硬膜剤(リサーチ・ディスクロージャー、IX章参照)、可塑剤および滑剤(リサーチ・ディスクロージャー、X章参照)、帯電防止剤(リサーチ・ディスクロージャー、XI章参照)、脱消し剤(リサーチ・ディスクロージャー、XII章参照)ならびに現像調節剤(リサーチ・ディスクロージャー、XX章参照)。

本発明の写真要素をリサーチ・ディスクロージャー、XIII章およびそこに記載された引用文献に示された各種支持体に塗布することができる。

本発明の写真要素を一般にスペクトルの可視領域

成の化学線に露光してリサーチ・ディスクロージャー、XVII 章に記載された潜像を形成させ、次いで処理してリサーチ・ディスクロージャー、XX 章に記載された可視色露像を形成させることができる。可視色露像を形成させる処理には、写真要素を露色現像主薬と接触させて現像可能なハロゲン化銀を露元し、露色現像主薬を酸化する工程が含まれる。酸化された露色現像主薬は次いで露色剤と反応して色象を生成する。

好ましい露色現像主薬は p-フェニレンジアミンである。特に好ましいものは 4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン塩酸塩、4-アミノ-3-メチル-N, N-ジエチルアニリン塩酸塩、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-(メタンスルホンアミド)エチルアニリン・サルフェート水化物、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン・サルフェート、4-アミノ-3-β-(メタンスルホンアミド)エチル-N, N-ジエチルアニリン塩酸塩および 4-アミノ-N-エチル-N-(2-メトキシエチル)

-p-トルイジン・ジ-p-トルエンスルホン酸塩である。

ネガ作用ハロゲン化銀に関しては、この処理工程によりネガ露像が得られる。ポジ(または反転)露像を得るためにはこの工程の前に、露光されたハロゲン化銀を色象の形成なしに非色原性現像主薬で現像し、次いでこの写真要素に均一にかぶりを生じさせ、未露光ハロゲン化銀を現像可能な状態にする。あるいは、直接ポジ乳剤を用いてポジ露像を得ることもできる。

現像ののち普通の漂白および定着、あるいは漂白-定着(銀およびハロゲン化銀を除去するため)、洗浄ならびに乾燥などの工程を行なう。

以下の具体例は本発明をより良く理解するために記載されたものである。

#### 製造例 1

パラスタ基中間体  $B^2C_4$  ( $Y=OBz$ ) の製造

乾燥アセトン 0.35 L 中の 2-ブロモデカン酸メチル 90 g (0.31 モル) および 4, 4'-スルホニルジフェノールモノペンジルエーテル 10.4 g

g (0.31 モル) の溶液に、ヨウ化ナトリウム 1 g および炭酸カリウム 214.2 g (1.55 モル) を添加した。混合物を 20 時間還流したのち固体を除去し、溶液を濃縮したところ、ろう状固体となった。メタノールからの再結晶により融点 73~75 °C の白色固体 ( $B^2OCH_3$ ,  $Y=OBz$ ) が得られ、これは正確な元素分析値および予想された NMP スペクトルを示した。ジメチルホルムアミド 0.8 L 中におけるこの生成物 120 g (0.21 モル) の溶液を攪拌下に 2.3 M 水酸化カリウム溶液 0.5 L に添加し、水を添加し、得られた混濁した溶液を 0.5 時間攪拌したのち酸性氷水に注入した。生じた固体を採取し、ジクロロメタンに溶解し、溶液を洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濃縮した。アセトニトリルより再結晶したところ、融点 119~121 °C の白色固体 ( $B^2OH$ ,  $Y=OBz$ ) 67 g が得られ、これは予想された NMP スペクトルおよび元素分析値を示した。この酸は、67 g (0.12 モル) を塩化チオニル 0.4 L に溶解し、5 時間攪拌することによつて酸塩化物に変えられた。過剰の

塩化チオニルを真空下に除去し、生成物を乾燥アセトニトリルから再結晶したところ融点 84~85 °C の白色固体 ( $B^2C_4$ ,  $Y=OBz$ ) が得られ、これは予想された NMP スペクトルおよび元素分析値を示した。

#### 製造例 2

パラスタ基中間体  $B^2C_4$  ( $Y=OAc$ ) の製造

テトラヒドロフラン 1.6 L および酢酸 0.4 L 中の  $B^2OCH_3$  ( $Y=OBz$ ) 455 g (0.82 モル) の溶液を、50 psi および 50 °C で木炭担持パラジウム触媒 (5%) 45 g 上において 12 時間水素添加した。触媒を除去し、濃縮した溶液を水に添加した。生じた白色固体の酢酸エチル溶液を洗浄し、濃縮し、生成物をアセトニトリルより再結晶したところ融点 63~65 °C の白色固体 ( $B^2OCH_3$ ,  $Y=OH$ ) 340 g (0.74 モル) が得られ、これは予想された元素分析値を示した。このエステルの加水分解は水酸化ナトリウム 40 g (1 モル) を含有する水溶液をジメチルホルムアミド 1 L 中のエステル溶液に攪拌下に徐々添加し、2 時間攪拌したのち

酸性化された氷中に注入することによつて達成された。得られたゴム状の固体を酢酸エチルに溶解し、希塩酸で洗浄し、乾燥し、濃縮した。アセトニトリルからの再結晶により融点  $116 \sim 117^\circ\text{C}$  の白色固体 ( $\text{B}^2\text{OH}$ ,  $\text{Y}=\text{OH}$ ) が得られた。このフェノール性酸を無水酢酸  $70 \text{ ml}$  および濃硫酸  $7 \text{ ml}$  に溶解し、 $20^\circ\text{C}$  で  $30$  分間攪拌したのち水蒸気浴上で  $30$  分間攪拌し、冷却し、水  $8 \text{ L}$  に注入することによりアセチル化した。生成物をメタノールから再結晶し、融点  $73 \sim 75^\circ\text{C}$  の白色固体 ( $\text{B}^2\text{OH}$ ,  $\text{Y}=\text{OAc}$ ) を得た。この酸  $35 \text{ g}$  ( $0.07$  モル) を過剰の塩化チオニル中で  $5$  時間加熱し、濃縮したところ、無色の油が得られ、これをリグロイン中に処理することにより融点  $66 \sim 69^\circ\text{C}$  の白色固体 ( $\text{B}^2\text{Cl}$ ,  $\text{Y}=\text{OAc}$ )  $22 \text{ g}$  が得られた。

#### 製造例 3.

パラスト基中間体  $\text{B}^3\text{Cl}$  ( $\text{Y}=\text{OBz}$ ) の製造

処理工程は 2-プロモテトラデカン酸エチルが原料物質である点を除いて製造例 1 における  $\text{B}^2\text{Cl}$  製造の場合と同様であつた。中間体には白色固体

モル) を加し、混合物を  $20^\circ\text{C}$  で  $15$  時間攪拌した。酸媒を除去し、溶液を冷たい希塩酸に注入した。酢酸エチル抽出、洗浄、乾燥、濃縮、およびシリカゲルによる精製によつて無色の油 ( $\text{B}^4\text{OCH}_3$ ,  $\text{Y}=\text{OBz}$ )  $14 \text{ g}$  が得られた。これをテトラヒドロフラン  $60 \text{ ml}$  およびメタノール  $40 \text{ ml}$  に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液  $20 \text{ ml}$  と共に  $0.5$  時間攪拌し、冷たい希塩酸に注入した。酢酸エチル抽出、洗浄、乾燥、濃縮およびリグロイン処理によつて融点  $100 \sim 101^\circ\text{C}$  の白色結晶 ( $\text{B}^4\text{OH}$ ,  $\text{Y}=\text{OBz}$ )  $12 \text{ g}$  が得られ、これは正確な元素分析値を示した。テトラヒドロフラン  $50 \text{ ml}$  中のこの酸  $10 \text{ g}$  ( $0.018$  モル) の溶液に攪拌下で塩化オキサリル  $1.8 \text{ ml}$  およびジメチルホルムアミド  $5$  滴を添加した。  $1.5$  時間濃縮したのち無色の油 ( $\text{B}^4\text{Cl}$ ,  $\text{Y}=\text{OBz}$ )  $0.018$  モルが得られた。

#### 製造例 6.

パラスト基中間体  $\text{B}^5\text{H} \cdot \text{HCl}$  ( $\text{Y}=\text{OH}$ ) の製造

テトラヒドロフラン  $400 \text{ ml}$  中の酸塩化物  $\text{B}^2\text{Cl}$   $24 \text{ g}$  ( $0.043$  モル) の溶液にメチルアミン  $10 \text{ g}$

$\text{B}^3\text{OCH}_2\text{CH}_3$  ( $\text{Y}=\text{OBz}$ , 融点  $55 \sim 61^\circ\text{C}$ ),  $\text{B}^3\text{OH}$  ( $\text{Y}=\text{OBz}$ , 融点  $117 \sim 118^\circ\text{C}$ ) および  $\text{B}^3\text{Cl}$  ( $\text{Y}=\text{OBz}$ , 融点  $81 \sim 84^\circ\text{C}$ ) が含まれていた。

#### 製造例 4.

パラスト基中間体  $\text{B}^1\text{Cl}$  ( $\text{Y}=\text{OBz}$ ) の製造

処理工程は 2-プロモ酪酸エチルが原料物質である点を除いて製造例 1 における  $\text{B}^2\text{Cl}$  製造の場合と同様であつた。中間体には白色固体  $\text{B}^1\text{OCH}_2\text{CH}_3$  ( $\text{Y}=\text{OBz}$ , 融点  $102 \sim 105^\circ\text{C}$ ),  $\text{B}^1\text{OH}$  ( $\text{Y}=\text{OBz}$ , 融点  $147.5 \sim 148.5^\circ\text{C}$ ) および  $\text{B}^1\text{Cl}$  ( $\text{Y}=\text{OBz}$ , 融点  $40^\circ\text{C}$ ) が含まれていた。

#### 製造例 5.

パラスト中間体  $\text{B}^4\text{Cl}$  ( $\text{Y}=\text{OBz}$ ) の製造

テトラヒドロフラン  $100 \text{ ml}$  中の 2-(p-ニトロフェノキシ)ドデカン酸メチル  $10.2 \text{ g}$  ( $0.029$  モル) の溶液を木炭担持パラジウム ( $10 \text{ mg}$ ) 触媒  $0.7 \text{ g}$  の存在下で水素  $40 \text{ psi}$  のもとにおいて  $6$  時間振とうし、ニトロ基を還元した。次いで  $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -ジメチルアニリン  $6.3 \text{ ml}$  ( $0.04$  モル) および塩化 p-ベンジルオキシベンゼンスルホン  $8.2 \text{ g}$  ( $0.029$

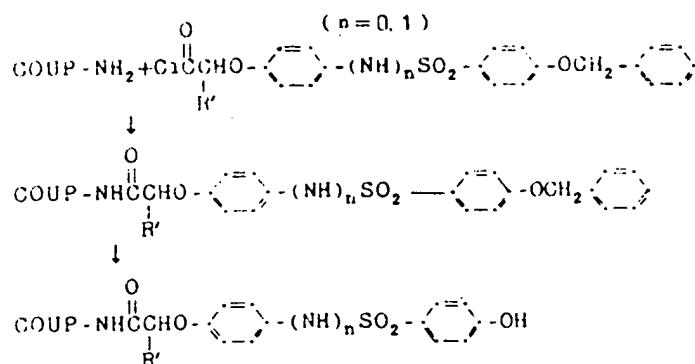
( $0.125$  モル) を含有する  $40 \text{ g}$  水溶液を添加した。  $0.5$  時間攪拌したのち混合物を酸性化した氷水上に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出し、有機層を洗浄し、乾燥し、濃縮したのち更に  $50:50$  シリカゲル/フルオリシル (商品名) カラム上で精製したところ、透明な無色の油 ( $\text{B}^2\text{NHCH}_3$ ,  $\text{Y}=\text{OBz}$ ) が得られた。還元は、このアミド生成物  $16 \text{ g}$  ( $0.029$  モル) および  $2 \text{ M}$  ボラン-塩化メチル錯体  $16 \text{ ml}$  をテトラヒドロフラン  $400 \text{ ml}$  中で  $3$  時間加熱することによつて達成された。冷却した反応混合物を  $50 \text{ g}$  塩酸溶液で徐々に酸性化し、次いでジエチルエーテルで抽出した。洗浄および乾燥した有機層を酸性化し、濃縮することによつて白色固体 ( $\text{B}^5\text{H} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{Y}=\text{OH}$ )  $14 \text{ g}$  が得られた。

本発明に用いられる発色剤の合成における最終工程は、一般にパラスト基の結合、およびパラスト保護基がある場合はこの除去を伴うものである。例えば反応式 1 においては、アミノ置換カップリング基  $\text{COUP-NH}_2$  を酸塩化物パラスト基と反応させ、生成した中間体をベンジル基を除去するため



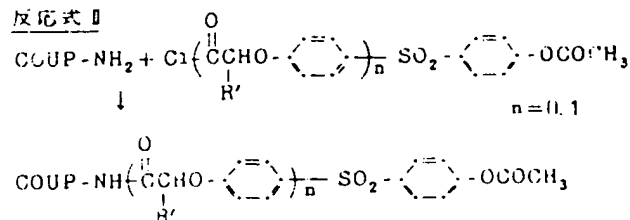
の加水分解により希望する発色剤に変わる。

反応式 I

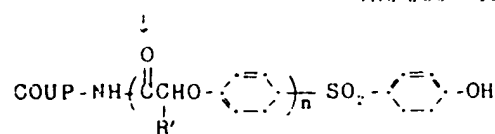


反応式 II の場合のように保護基がアセチル基である場合、これをアルカリ加水分解によつて除去する。

反応式 II

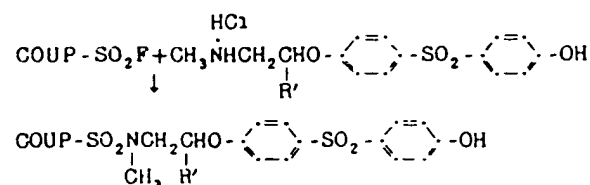


ルアニリン 6.8 ml を室温下に添加し、混合物を 0.5 時間攪拌したのち触媒を除去し、が液を冷たい希塩酸に注入した。酢酸エチル抽出、洗浄、乾燥、蒸餾およびアセトニトリルからの結晶化により、目的とする発色剤のベンジルエーテルの無白色固体 10.2 g が得られた。テトラヒドロフラン 100 ml 中におけるこの生成物の溶液を 40 psi の水素下に木炭担持パラジウム (10%) 触媒 2.5 g および酢酸 0.5 ml と共に 15 時間攪とうした。触媒を除去し、還元生成物を濃縮し、アセトニトリルから結晶化したところ融点 103~106℃ の白色固体状発色剤 C-8 が 6.1 g 得られ、これは目的とする構造に一致する赤外スペクトルおよび元素分析値を示した。



あるいは発色剤が酸性官能基により置換されている場合、アミン官能基を含むプラスチックを反応式 III に従つて結合させることができる。

反応式 III



製造例 7

反応式 I による発色剤 C-8 の製造

テトラヒドロフラン 200 ml 中の 2-(p-シアノフェニルウレイド)-5-ニトロフェノール 5.4 g (0.018 モル) の懸濁液を 40 psi の水素下に木炭担持パラジウム (10%) 触媒 1.6 g および酢酸 0.3 ml と共に一夜攪とうした。次いで製造例 5 で製造した酸塩化物 B<sup>4</sup>Cl 0.018 モルおよびジメチル

製造例 8

反応式 II による発色剤 M-28 の製造

ジメチルホルムアミドおよびテトラヒドロフラン中の 3-(2-クロロ-5-ニトロアニリノ)-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-2-ピラゾリン-5-オン 50 g (0.115 モル) の溶液を 35 psi の水素およびラネーニッケル触媒により還元した。触媒を除去し、母液を濃縮したところ、淡黄色固体状の 3-(2-クロロ-5-アミノアニリノ)-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-2-ピラゾリン-5-オン 21 g (0.052 モル) が得られた。このアミン 6.9 g (0.017 モル) および酢酸カリウム 9.5 g を含有する酢酸溶液に、製造例 2 で製造した酸塩化物 B<sup>2</sup>Cl 9.5 g (0.019 モル) を少量ずつ添加した。混合物を 15 時間攪拌したのちその容積の 3 分の 1 にまで濃縮し、大量の水に注入し、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を洗浄し、乾燥し、濃縮し、メタノールから結晶化させて、融点 115~116℃ の目的とする発色剤の前体エステル (淡黄色固体) 14 g (0.016 モル) を得た。ジメチル

ホルムアミド中のこの生成物の溶液を室温下に攪拌し、これに水酸化カリウム2gを含有する水溶液を添加した。15分後に混合物を塩酸で酸性化し、希塩酸に注入し、ジエチルエーテルで抽出し、洗浄し、乾燥し、濃縮し、メタノールから結晶化させたところ、融点127~130℃の白色結晶状発色剤M-28が9.2g得られた。

#### 製造例 9

反応式Iによる発色剤M-8の製造

テトラヒドロフラン300ml中の6-メチル-5-[3-(p-ニトロフェニル)-プロピル]-1H-ピラゾール(3.2-c)-5-トリアゾール10g(0.035モル)の懸濁液を25℃で35psiの水素および木炭担持パラジウム触媒と共に約2時間振とうした。触媒の除去、母液の濃縮、およびアセトニトリルからの再結晶により融点194~6℃の黄褐色固体状アミンを得た。このアミン生成物7.6g(0.03モル)および酢酸カリウム2gの酢酸溶液に攪拌下で、製造例1で製造した酸化塩化物B<sup>2</sup>C<sub>8</sub> 1.67g(0.03モル)を少量ずつ添加した。15時間攪拌し

たのち混合物を大量の水に注入し、ジエチルエーテルで抽出し、次いで抽出液を合わせて洗浄し、乾燥し、濃縮して、目的とする発色剤のベンジルエーテル(白色固体、融点122~124℃)を得た。テトラヒドロフラン中のこの生成物7g(0.009モル)の濃縮母液を40psiの水素下でエタノール中の木炭担持パラジウム触媒の混合物と共に2時間振とうした。触媒の除去、濃縮、およびアセトニトリルからの再結晶により融点170~172℃のクリーム色固体状発色剤M-8が5.5g得られ、これは目的化合物と一致する赤外スペクトルおよび元素分析値を示した。

#### 製造例 10

反応式IIによる発色剤M-32の製造

1,2-ジクロロエタン175ml中の3-(2-クロロ-4-フルオロスルホニルアニリノ)-1-(2,6-ジクロロ-4-ジメチルスルファモイルフェニル)-2-ピラゾリン-5-オン8g(0.015モル)および塩化アルミニウム5.5gの混合物を15分間濃縮した。20℃に冷却したのち、ピリジン25ml中の製造

例6で製造したアミン塩B<sup>4</sup>H-HC<sub>8</sub> 7.25g(0.015モル)を添加し、混合物を2時間濃縮した。次いで塩酸、水およびジエチルエーテルの混合物を添加し、有機層を洗浄し、乾燥し、濃縮し、ヘキサンで処理したところ黄褐色固体状の発色剤M-32が14.2g得られ、これは正確な元素分析値を示した。

#### 製造例 11

反応式IIIによる発色剤Y-1の製造

ピリジン150ml中のα-ピバリン-α-(4-(p-ベンジルオキシフェニルスルホニル)フェノキシ)-2-クロロ-5-アミノアセトアニリド3.03g(0.05モル)の溶液に塩化p-アセトキシベンゼンスルホン1.18g(0.05モル)を20℃で添加した。混合物を15時間攪拌したのち、濃塩酸50mlを含有する氷水1ℓ上に注いだ。得られた固体を採取し、エタノール250mlに溶解し、水酸化カリウムのアルコール溶液で処理した。混合物を1時間攪拌したのち酸性化した氷水上に注いだ。次いで採取した固体を沸騰ベンゼンに溶解し、シクロヘキサン

を添加したところ沈殿が生じた。エタノール-シクロヘキサンからの再結晶により融点174~175℃の発色剤Y-1が2.3g得られ、これは正確な元素分析値を示した。

#### 製造例 12

反応式Iによる発色剤Y-2の製造

α-ピバリン-α-(4-(p-ベンジルオキシフェニルスルホニル)-フェノキシ)-2-クロロ-5-アミノアセトアニリド5.78g(0.095モル)およびキノリン1.3gの溶液(0℃に冷却)に、製造例4で製造した酸化塩化物B<sup>1</sup>C<sub>8</sub> 4.5g(0.095モル)を一度に添加した。反応混合物を1時間攪拌したのち冷水3ℓに注入したところ粗生成物9.8g(乾燥炉で乾燥したのち)が生成した。トルエンからの再結晶により目的とする発色剤のジベンジルエーテル(白色結晶)8.45g(0.018モル)が得られた。エタノール200mlおよびテトラヒドロフラン200ml中の上記生成物1.04g(0.01モル)の懸濁液を35psiの水素下で木炭担持パラジウム触媒と共に3時間振とうした。触媒の除去、母

液の濃縮、および熱シクロヘキサン中での処理により良好な収率で発色剤Y-2が得られ、これは正確な元素分析値を示した。

#### 実施例 1~14

本発明の写真要素および対照の写真要素を作成し、下記の方法により試験した。

写真要素はすべて、臭化ヨウ化銀 $0.919\text{ g}/\text{m}^2$ （発色剤が4当量である場合）もしくは $0.469\text{ g}/\text{m}^2$ （発色剤が2当量である場合）、ゼラチン $3.78\text{ g}/\text{m}^2$ 、および表Iに示した発色剤のうちの1種（その重量の2分の1の副発色剤溶剤に分散させ、 $1.62 \times 10^{-3}$ モル/ $\text{m}^2$ に塗布する）を含有する感光層で酢酸酪酸セルロースフィルム製支持体を被覆することにより製造された。この感光層を、 $1.08\text{ g}/\text{m}^2$ のゼラチンおよびゼラチン塗量に対し1.75重量部のビスビニルスルホンメチルエーテルを含有する層で上塗りした。

各写真要素の試料を濃度目盛付き試験体を介して露光し、画像を形成させ、下記の3種の発色現像液のうち1種を用いて40℃で処理し、停止さ

せ、漂白し、固定し、洗浄した。

十分に確認された各要素において、マゼンタ色素画像を形成させ、色素濃度対対数露光センチメートル曲線をプロットし、最大染料濃度( $D_{\text{max}}$ )およびガンマ( $\gamma$ )すなわち曲線の直線部分の傾斜により決定されるコントラストを記録することにより、画像を判定した。さらに、濃度1.0に標準化した最大吸収ピーク( $\lambda_{\text{max}}$ )および半バンド幅(half band width, HBW)の測定により、分光光度曲線から色素色相を評価した。半バンド幅は、最大濃度とステイン(stain)の間の差の半分の位置における分光光度曲線の幅(nm)である。同様に曲線の頂部バンド幅(top-band width, TBW)および底部バンド幅(bottom-band width, BBW)をそれぞれ標準化した濃度の4分の3および4分の1の位置において測定した。曲線形状因子(curve shape factor, CSF)は $100 \times \text{TBW}/\text{HBW}$ に等しく、吸収曲線の頂部と底部付近の幅の比を与える。この比が大きいほど吸収ピークの両側が深く、色素のスペクトル領域におけるその色素の

吸光が効果的である。

結果はすべて表Iに記録されている。

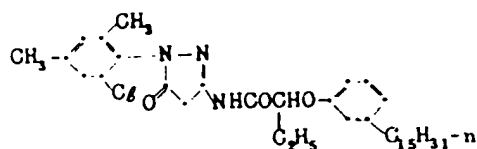
この結果から、本発明の発色剤は高い活性を持ち、そのため最大色素濃度およびガンマが高まっていることが示される。さらに本発明における発色剤から形成された色素多くは好ましい長波長において吸収最大を示し、かつより広い半バンド幅およびより大きい曲線形状因子をもちその結果、より有効なスペクトル吸収を与える。

表 1

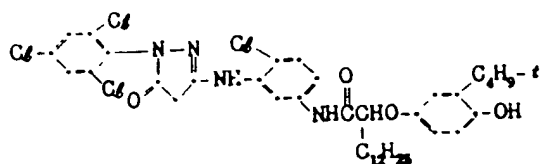
実施例 Δ	発色剤 Δ (1)	発色剤 溶剤 (2)	現像液 (3)	性 質		色 相		
				D-max	r	λ-max	HBW	CSF
1	M-3 CC-1	CS-1 CS-1	D-1	3.70	1.12	546	96	46.0
			D-1	3.28	1.06	531	94	43.3
2	M-8 CC-3	CS-2 CS-2	D-3	4.21	2.03	550	86	50.5
			D-3	3.68	1.30	556	88	45.3
3	M-27 CC-1	CS-1 CS-1	D-1	4.40	2.14	545	91	47.0
			D-1	3.36	1.27	531	94	43.6
4	M-28 CC-1	CS-1 CS-1	D-1	4.32	2.01	549	92	46.7
			D-1	3.20	1.19	531	94	43.1
5	M-28 CC-2	CS-2 CS-2	D-2	4.12	1.65	541	93	46.5
			D-2	2.96	1.04	539	81	46.3
6	M-28 CC-3	CS-2 CS-2	D-3	4.98	1.88	549	94	46.4
			D-3	3.66	1.30	556	88	45.3
7	M-29 CC-2	CS-2 CS-2	D-2	4.53	2.92	540	88	46.7
			D-2	2.12	0.75	539	79	39.5
8	M-29 CC-2	CS-2 CS-2	D-3	4.87	3.14	545	90	40.9
			D-3	3.03	1.05	545	79	40.4
9	M-32 CC-2	CS-2 CS-2	D-2	3.15	1.32	549	82	40.9
			D-2	2.37	0.99	540	78	39.9
10	C-31 CC-4	CS-3 CS-3	D-2	3.25	1.14	675	160	47.0
			D-2	2.22	0.78	659	141	45.2
11	Y-1 CC-5 CC-6	CS-3 CS-3 CS-3	D-2	3.39	1.44	449	88	43.7
			D-2	3.14	0.98	446	88	43.5
			D-2	1.78	0.51	441	85	42.0
12	Y-2 CC-7	CS-3 CS-3	D-2	2.82	1.13	445	90	44.4
			D-2	1.92	0.55	445	85	45.2
13	Y-3 CC-8	CS-3 CS-3	D-2	1.89	0.62	441	93	44.4
			D-2	0.57	0.14	439	90	44.3
14	Y-4 CC-9	CS-3 CS-3	D-1	3.86	1.90	450	90	44.6
			D-1	3.69	1.48	450	87	43.8

1) 比較用発色剤

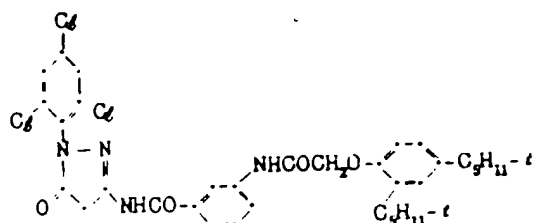
CC-1



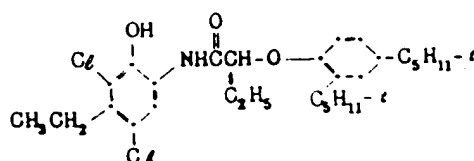
CC-2



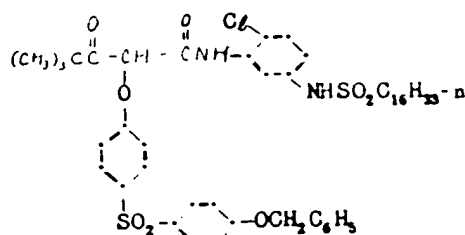
CC-3



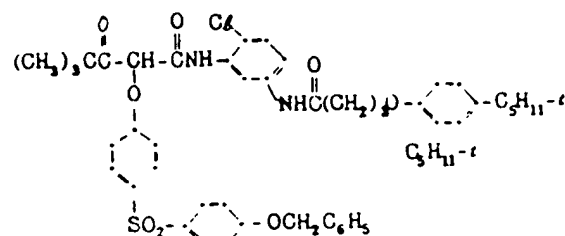
CC-4

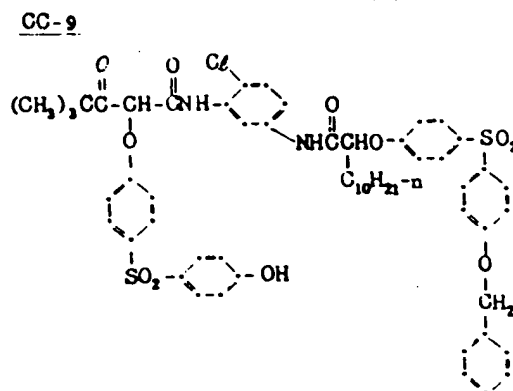
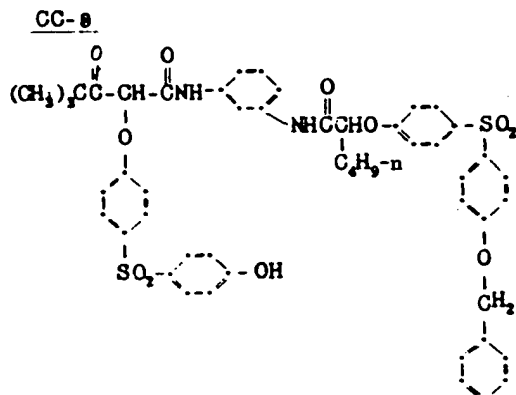
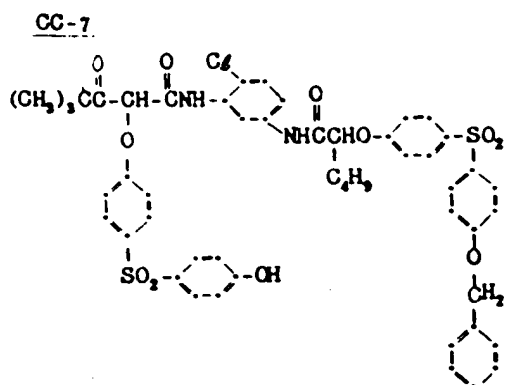


CC-5



CC-6





## (2) 発色剤溶剤:

- CS-1 1,4-シクロヘキシルジメチレン・ビス(2-エチルヘキサノエート)
- CS-2 リン酸トリクレジル
- CS-3 フタル酸ジブチル
- CS-4 2,4-ジ-tert-ペンチルフェノール

## (3) 現像液組成:

	D-1	D-2	D-3
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-(メタンスルホンアミド)エチルアニリン塩酸塩	2.45g	--	--

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-(メタンスルホンアミド)エチルアニリン・サルフェート	--	5.0g	--
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン・サルフェート	--	--	3.55g
亜硫酸カリウム	2.0g	2.0g	2.0g
炭酸カリウム(無水)	30.0g	30.0g	30.0g
臭化カリウム	1.25g	1.25g	1.25g
ヨウ化カリウム	0.6mg	0.6mg	0.6mg
5-ニトロ-1H-インダゾールのメタノール中1%溶液	4.0mL	--	--
水を加えた総量	1.0L	1.0L	1.0L
pH	10.0	10.0	10.0

## 実施例 15

さらに他の発色剤を含有する写真要素を作成し、処理し、実施例1~14に関して先きに述べたと同様に評価した。結果を下記の表Ⅱに報告する。

表 Ⅱ

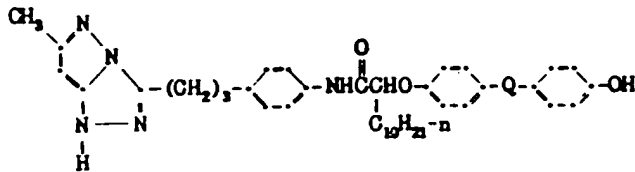
発色剤	発色剤溶剤	現像液	D-max	α	λ-max (nm)	HBW (nm)	CSP %
C-2	CS-3	D-1	3.78	1.77	655	144	45.7
C-3	CS-3	D-2	3.30	1.28	659	161	47.8
C-13	CS-3	D-3	2.99	1.11	702	135	44.4
M-3	CS-1	D-1	3.70	1.12	546	96	45.7
M-9	CS-4	D-3	4.16	1.81	558	90	44.2
M-28	CS-2	D-3	4.58	1.88	549	94	42.6

## 実施例 16

後記の発色剤それぞれにつき、実施例1~14に関して先きに述べたと同様にして写真要素を作成した。各要素のうち4試料を前記と同様に露光した。露光した要素1対を前記の現像液D-2中で現像し、この現像液に可溶性拮抗発色剤であるシトラジン酸1.5g1%を添加した現像液中で他の1対を現像した。残りの処理は、各対のうち1個の要素に関しては停止、漂白、定着および洗浄であり、一方各対のうち2個目の要素に関しては漂白工程を省略したので現像された銀が要素中に残留していた。銀が残留したこれらの要素に関して

ては、現像された銀(μ/m)をX線蛍光分析により測定し、露光に対してプロットした。現像された銀を除去した要素については、色素濃度対露光曲線が作成された。同一の現像液組成を用いて現像された1対に関するプロットから、各露光工組につき色素濃度対現像された銀がプロットされた。拮抗する発色剤の不在下で現像された要素に関する直線の傾斜(後記表Ⅱにおいて $Y_0$ )が、発色剤が染料を形成する効力の尺度である。傾斜が大きいほど発色剤はより有効である。拮抗する発色剤の存在下で現像された要素に関する直線の傾斜(後記表Ⅱにおいて $Y_c$ )が発色剤の反応性の尺度であり、傾斜が大きいほど発色剤はより有効である。

使用した発色剤は下記の構造を有していた。

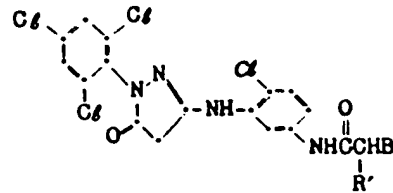


表Ⅱの $Y_0$ および $Y_c$ に関する数値から、本発明に用いられる発色剤は本発明に用いられないパラスト基をもつ発色剤よりも有効に、拮抗する発色剤の存在下または不在下で、酸化された現像液と反応して画像色素を形成することが明らかである。

特許出願人 イー・ストマン・コダック・カンパニー

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三  
(外2名)

発色剤	Q
M-7	-SO <sub>2</sub> -
CC-10	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -






発色剤	R'	B
M-19	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -n	-O-  -SO <sub>2</sub> -  -OH
CC-11	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-  -C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> -l C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -l

表 Ⅱ

発色剤	発色剤溶剤	$Y_0$	$Y_c$	$Y_c/Y_0$
M-8	CS-4	5.55	1.73	0.312
CC-10	CS-4	1.62	0.21	0.130
M-28	CS-2	6.30	4.65	0.738
CC-11	CS-2	4.50	1.50	0.337